

PRODUCTION OF FLUORITE AND FLUORITE FOR OPTICAL LITHOGRAPHY

Patent Number: JP11240787
Publication date: 1999-09-07
Inventor(s): KIMURA KAZUO; SAKUMA SHIGERU; MIZUGAKI TSUTOMU; TAKANO SHUICHI
Applicant(s): NIKON CORP;; OYO KOKEN KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP11240787
Application Number: JP19980046481 19980227
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B11/00; C01F11/22; C30B29/12; G02B1/02; H01L21/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorite single crystal by which the fluorite single crystal having a sufficiently small birefringence and usable in an optical system in optical lithography is obtained and the fluorite single crystal usable especially in the optical lithography at ≤ 250 nm wavelength, having a large diameter ($\geq \phi 230$ mm) and good in optical characteristics is obtained.
SOLUTION: A fluorite single crystal is heat-treated by keeping the single crystal at the maximum temperature of heat treatment at a prescribed temperature (the first temperature) present within the range of 1,020-1,150 deg.C for a prescribed time, then setting the cooling rate from the prescribed temperature (the first temperature) to a prescribed temperature (the second temperature) present within the range of 600-800 deg.C (or its vicinity) at ≤ 1.2 deg.C/hr or setting the cooling rate from the prescribed temperature (the first temperature) to a prescribed temperature (the second temperature) present within the range of 700-900 deg.C (or its vicinity) at ≤ 1.2 deg.C/hr. Thereby, the fluorite single crystal improved in optical characteristics is produced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240787

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
|------------------------------|--------|---------|---------------|
| C 3 0 B | 11/00 | C 3 0 B | 11/00 Z |
| C 0 1 F | 11/22 | C 0 1 F | 11/22 |
| C 3 0 B | 29/12 | C 3 0 B | 29/12 |
| G 0 2 B | 1/02 | G 0 2 B | 1/02 |
| H 0 1 L | 21/027 | H 0 1 L | 21/30 5 1 5 D |
| 審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平10-46481

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(71) 出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川1642番地26

(72) 発明者 木村 和生

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

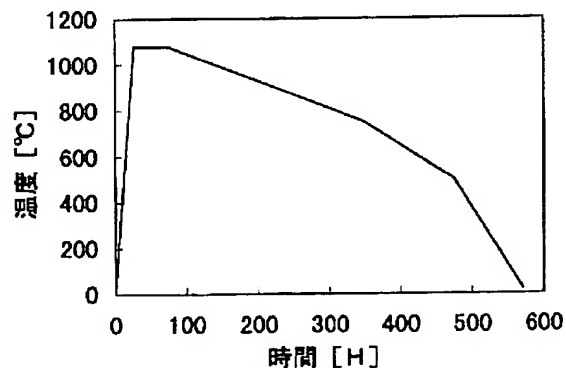
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍石の製造方法及び光リソグラフィー用の蛍石

(57) 【要約】

【課題】 複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ230mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる蛍石単結晶の製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱処理の最高温度を1020~1150℃の範囲にある所定温度(第1温度)として所定時間保持し、かつ前記所定温度(第1温度)より600~800℃の範囲(またはその近辺)にある所定温度(第2温度)までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、或いは前記所定温度(第1温度)より700~900℃の範囲(またはその近辺)にある所定温度(第2温度)までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、蛍石単結晶を熱処理することにより、光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法。



実施例1に記載した熱処理スケジュール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）として所定時間保持し、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、蛍石単結晶を熱処理することにより、光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法。

【請求項2】 前記所定温度（第2温度）より400～500℃の範囲或いは500～600℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第3温度）までの冷却速度を3℃/時間以下としたことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記所定温度（第3温度）より室温までの冷却速度を5℃/時間以下としたことを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後

に、前記容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、

熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）とし、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下とするか、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項5】 気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、

熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）とし、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下とするか、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記所定温度（第2温度）より400～500℃の範囲或いは500～600℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第3温度）までの冷却速度を3℃/時間以下としたことを特徴とする請求項4または5記載の製造方法。

【請求項7】 前記所定温度（第3温度）より室温までの冷却速度を5℃/時間以下としたことを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項11】 光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 大口径（φ230mm以上）で光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm以下である光（波長200 nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶。

【請求項13】 光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下である請求項12記載の蛍石単結晶。

【請求項14】 屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下である請求項12または13に記載の蛍石単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrF、ArFエキシマレーザーやF₂レーザーを用いた各種機器（例えば、ステッパー、CVD装置、核融合装置など）のレンズ、窓材等の光学系に、特に波長250 nm以下の光リソグラフィー装置（例えば、KrF、ArFエキシマレーザーやF₂レーザーを用いた光リソグラフィー装置）における光学系に、用いて好適な大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる製造方法と、光（波長200 nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年において、VLSIはますます高集積化、高機能化され、論理VLSIの分野ではチップ上により大きなシステムが盛り込まれるシステムオンチップ化が進行している。これに伴い、その基板となるシリコン等のウェハ上において、微細加工化及び高集積化が要求されている。そして、シリコン等のウェハ上に集積回路の微細パターンを露光・転写する光リソグラフィーにおいては、ステッパと呼ばれる露光装置が使用されている。

【0003】VLSIの中でDRAMを例にあげると、近年256M以上の容量が現実のものとなり、加工線幅が0.35 μ m以下と微細になっているため、光リソグラフィー技術のかなめであるステッパの投影レンズには、高い結像性能（解像度、焦点深度）が要求されている。解像度と焦点深度は、露光に用いる光の波長とレンズのNA（開口数）によって決まる。

【0004】露光波長 λ が同一の場合には、細かいパターンほど回折光の角度が大きくなるので、レンズのNAが大きくなければ回折光を取り込めなくなる。また、露光波長 λ が短いほど、同一パターンにおける回折光の角度は小さくなるので、レンズのNAは小さくてよいことになる。解像度と焦点深度は、次式により表される。

【0005】解像度 $=k_1 \cdot \lambda / NA$

焦点深度 $=k_2 \cdot \lambda / (NA)^2$

（ここで、 k_1 、 k_2 は比例定数）

上式より、解像度を向上させるためには、レンズのNAを大きくする（レンズを大口径化する）か、或いは露光波長 λ を短くすればよく、また λ を短くする方が焦点深度の点で有利であることが判る。

【0006】まず、光の短波長化について述べると、露光波長 λ がしだいに短波長となり、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）を光源とするステッパも市場に登場するようになってきた。250 nm以下の短波長領域においては、光リソグラフィー用として使える光学材料は非常に少なく、蛍石及び石英ガラスの2種類の材料が用いられている。

【0007】次に、レンズの大口径化について述べると、単に大口径であればよいというものではなく、屈折率の均質性等の光学特性に優れた石英ガラスや蛍石単結晶が要求される。ここで、従来の蛍石単結晶の製造方法（一例）を示す。蛍石単結晶は、ブリッジマン法（ストックパーガー法、ルツボ降下法）により製造されている。

【0008】紫外域または真空紫外域において使用される蛍石単結晶の場合、原料として天然の蛍石を使用することはなく、化学合成により作製された高純度原料を使用することが一般的である。原料は粉末のまま使用することが可能であるが、この場合、熔融したときの体積減少が激しいため、半熔融品やその粉碎品を用いるのが普通である。

【0009】まず、育成装置の中に前記原料を充填した

ルツボを置き、育成装置内を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空雰囲気保持する。次に、育成装置内の温度を蛍石の融点以上まで上昇させてルツボ内の原料を熔融する。この際、育成装置内温度の時間的変動を抑えるために、定電力出力による制御または高精度なPID制御を行う。

【0010】結晶育成段階では、0.1～5 mm/h程度の速度でルツボを引き下げることにより、ルツボの下部から徐々に結晶化させる。融液最上部まで結晶化したところで結晶育成は終了し、育成した結晶（インゴット）が割れないように、急冷を避けて簡単な徐冷を行う。育成装置内の温度が室温程度まで下がったところで、装置を大気開放してインゴットを取り出す。

【0011】サイズの小さい光学部品や均質性の要求されない窓材などに用いられる蛍石の場合には、インゴットを切断した後、丸めなどの工程を経て最終製品まで加工される。これに対して、ステッパの投影レンズなどに用いられ、高均質が要求される蛍石単結晶の場合には、インゴットのまま簡単なアニールが行われる。そして、目的の製品別に適当な大きさに切断加工された後、さらにアニールが行われる。

【0012】ところで、特開平8-5801号公報には、光リソグラフィー用の蛍石が記載され、350nm以下の特定波長帯域で使用される場合に、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が10nm/cm以下である蛍石が開示されている。光路差が光学系の結像性能に与える影響は、波長の何倍であるかという数値で表され（例えば $\lambda/10$ など）、その係数が小さいほど影響は少ない。例えば、光路差10nmの場合に、波長 $\lambda=248$ nmでは光路差は $10/248=0.040\lambda$ であり、 $\lambda=193$ nmでは光路差は $10/193=0.052\lambda$ となる。

【0013】即ち、同じ光路差の10nmであっても効果としては、 $\lambda=193$ nmの方が影響が大きく、結像性能は悪化する。そのため、次世代のArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いたステッパの投影レンズにおいては、光路差10nm/cmではまだ不十分であり、複屈折による光路差がさらに小さい蛍石が必要とされている。

【0014】なお、以下においては、複屈折による単位長さあたりの光路差のことを単に複屈折と呼ぶ。また、この複屈折のことを一般的には歪と呼ぶことも多い。これは材料自体に複屈折がない場合でも、歪によって複屈折を生ずることが多いためである。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、蛍石はブリッジマン法により製造されている。そして、通常のブリッジマン法により蛍石を成長させた後は、蛍石が割れない程度に（或いは切断が可能な程度に）徐冷し、インゴットとして取り出す。インゴットから目的とするサイズに直接切り出すこともあるが、体積が増大すればするほど複屈折や屈折率不均質が大きくなるため、複数のブロックに切断後、さらに熱処理工程にかけることで

品質を向上させている。

【0016】この熱処理工程の期間は、生産性を鑑みて従来では1週間から2週間程度が一般的であり、そのため、熱処理工程全体に対する時間占有率が大きい冷却過程（工程）での冷却速度を10℃/H～5℃/Hとしていた。しかしながら、このような蛍石単結晶のアニール（熱処理）により得られた蛍石単結晶は、屈折率の均質性が悪く、また複屈折が大きすぎるという問題点があった。

【0017】そのため、光リソグラフィーにおける光学系に使用できる蛍石単結晶が得られ難く、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶が得られないという問題点があった。本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、蛍石単結晶を熱処理することにより、屈折率の均質性がよく、複屈折が充分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる蛍石単結晶の製造方法を提供することを目的とする。

【0018】或いは、本発明は前記大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるという効果を奏するだけでなく、かかる効果と生産性とのバランスがとれた蛍石単結晶の製造方法を提供することを目的とする。或いは、本発明は光（波長200nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）として所定時間保持し、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下として、蛍石単結晶を熱処理することにより、光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法（請求項1）」を提供する。

【0020】また、本発明は第二に「前記所定温度（第2温度）より400～500℃の範囲或いは500～600℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第3温度）までの冷却速度を3℃/時間以下としたことを特徴とする請求項1記載の製造方法（請求項2）」を提供する。また、本発明は第三に「前記所定温度（第3温度）より室温までの冷却速度を5℃/時間以下としたことを特徴とする請求項2記載の製造方法（請求項3）」を提供する。

【0021】また、本発明は第四に「気密化可能な容器内に蛍石単結晶を収納して前記容器を密閉し、前記容器内を真空排気した後に、前記容器の外側に設けられたヒ

ーターにより加熱して、容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させる工程と、前記容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記容器内温度を室温まで降温する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）とし、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下とするか、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項4）」を提供する。

【0022】また、本発明は第五に「気密化可能な第1容器内に、蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納した第2容器を設置して前記第1容器を密閉し、前記第1容器内を真空排気した後に、前記第1容器の外側に設けられたヒーターにより加熱して、第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記蛍石単結晶の融点よりも低い所定温度（第1温度）まで昇温させるとともに、前記第2容器内をフッ素ガス雰囲気とする工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を前記所定温度（第1温度）に所定の時間、保持する工程と、前記第1容器内温度及び／または第2容器内温度を室温まで降温する工程と、前記第1容器内を大気開放する工程と、により蛍石単結晶を熱処理することで光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造する方法において、熱処理の最高温度を1020～1150℃の範囲にある所定温度（第1温度）とし、かつ前記所定温度（第1温度）より600～800℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下とするか、或いは前記所定温度（第1温度）より700～900℃の範囲（またはその近辺）にある所定温度（第2温度）までの冷却速度を1.2℃/時間以下としたことを特徴とする蛍石単結晶の製造方法（請求項5）」を提供する。

【0023】また、本発明は第六に「前記所定温度（第2温度）より400～500℃の範囲或いは500～600℃の範囲（またはそれらの近辺）にある所定温度（第3温度）までの冷却速度を3℃/時間以下としたことを特徴とする請求項4または5記載の製造方法（請求項6）」を提供する。また、本発明は第七に「前記所定温度（第3温度）より室温までの冷却速度を5℃/時間以下としたことを特徴とする請求項6記載の製造方法（請求項7）」を提供する。

【0024】また、本発明は第八に「光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（最大径230mm以上）の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の製造方法（請求項8）」を提供する。また、本発明は第九に「屈折率差 Δn が 2×1

0-°以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8記載の製造方法(請求項9)」を提供する。

【0025】また、本発明は第十に「光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法(請求項10)」を提供する。また、本発明は第十一に「光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下の蛍石単結晶が得られることを特徴とする請求項8~10のいずれかに記載の製造方法(請求項11)」を提供する。

【0026】また、本発明は第十二に「大口径(φ230mm以上)で光軸方向における複屈折の値が2 nm/cm以下である光(波長200nm以下)リソグラフィー用の蛍石単結晶(請求項12)」を提供する。また、本発明は第十三に「光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5 nm/cm以下である請求項12記載の蛍石単結晶(請求項13)」を提供する。

【0027】また、本発明は第十四に「屈折率差 Δn が 2×10^{-6} 以下である請求項12または13に記載の蛍石単結晶(請求項14)」を提供する。

【0028】

【発明の実施の形態】 蛍石単結晶の光学特性を向上させる(例えば複屈折を小さくする)ために行う熱処理(アニール)は、どのような装置や雰囲気で行われるかだけでなく、どのようなスケジュールで行われるかが重要なポイントとなる。例えば、熱処理の最高温度は何°Cであり、室温から最高温度まで何時間で昇温させるか、また最高温度で何時間保持したのち、何時間で室温まで冷却させるか、といったスケジュールが重要となる。

【0029】そこで、本発明者らが鋭意研究したところ、最高温度としては、1020~1150°Cが最適であることを見いだした。即ち、1150°C以上では蛍石内部に散乱原因となる欠陥が生成し易くなり、1020°C以下では光学特性の向上に与えるアニール効果が少ないことが判った。なお、前記最高温度の保持時間は、処理物(蛍石単結晶)の口径や体積が大きくなれば長くすることが好ましく、例えばφ230mm以上、厚さ50mm以上の蛍石単結晶を熱処理する場合には、保持時間を48時間程度かそれ以上にすることが好ましい。

【0030】また、室温から最高温度に至る昇温速度は、熱衝撃による処理物(蛍石単結晶)への悪影響が発生しない範囲にて設定するとよい。次に、前記最高温度に所定時間保持した後の冷却工程であるが、処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上にはこの工程が特に重要である。即ち、冷却速度を遅くすればするほど光学特性の向上効果は大きくなり、逆に冷却速度が速すぎると、十分な効果が得られない。

【0031】そして、本発明者らは、最高温度から600~800°Cの範囲(またはその近辺)或いは700~900°Cの範囲(またはその近辺)にある所定温度(第2温度)に至る高温領域の冷却工程における冷却速度が処理物(蛍

石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きいことを見いだした。そこで、本発明(請求項1~11)にかかる製造方法では、熱処理の最高温度を1020~1150°Cの範囲にある所定温度(第1温度)として所定時間保持し、かつ前記所定温度(第1温度)より600~800°Cの範囲(またはその近辺)或いは700~900°Cの範囲(またはその近辺)にある所定温度(第2温度)までの高温領域における冷却工程では、冷却速度を1.2°C/時間以下として蛍石単結晶を熱処理することにより、光学特性を向上させた蛍石単結晶を製造することとした。

【0032】そのため、本発明(請求項1~11)によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が充分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径(φ230mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる。ところで、冷却時間の長さは生産性(納期及びコスト)に大きく影響するので、その点からはできる限り冷却時間が短い(冷却速度が速い)方がよい。

20 【0033】そこで、本発明者らは、冷却速度による処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、前述したように冷却を充分にゆっくりと行うが、前記影響がそれよりも小さい中温領域、低温領域における冷却工程では、温度が低いほどより速めに冷却することで、処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上効果と生産性(納期及びコスト)とのバランスをとることとした。

30 【0034】即ち、前記所定温度(第2温度)より400~500°Cの範囲或いは500~600°Cの範囲(またはそれらの近辺)にある所定温度(第3温度)までの中温領域における冷却工程では、冷却速度を3°C/時間以下とし(請求項2、6)、前記所定温度(第3温度)より室温までの低温領域における冷却工程では、冷却速度を5°C/時間以下とした(請求項3、7)。

40 【0035】そのため、本発明(請求項2~11)によれば、大口径(φ230mm以上)で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるという前記効果を奏するだけでなく、かかる効果と生産性とのバランスをとることができる。このように、大口径(φ230mm以上)の蛍石にかかる熱処理においては、冷却速度による処理物(蛍石単結晶)の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域の冷却工程では、非常にゆっくりと冷却する(冷却速度:1.2°C/時間以下)ことが重要である。

50 【0036】そして、その後の中温領域、低温領域における冷却工程でも、あまり急激に冷却することは避けた方がよい。例えば、後述する比較例のように、最高温度から900°Cまで(高温領域)を0.7°C/時間の速度で冷却しても、その後(中温領域、低温領域)を5°C/時間という速すぎる速度で冷却したのでは、光学特性が良好な蛍石が得られない。

【0037】なお、処理物(蛍石単結晶)の大型化に伴い、高温領域及び／または中温領域における冷却工程（特に高温領域における冷却工程）を単段階（冷却速度が一種類）から複数段階（冷却速度が二種類以上）とすることが好ましい。即ち、処理物(蛍石単結晶)が大型化するにつれて、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、高温領域及び／または中温領域における冷却工程（特に高温領域における冷却工程）を細分化する（単段階における冷却速度よりも遅い速度の冷却工程を一または二以上付加する）ことが好ましい。

【0038】なお、この場合には、細分化の数の増大に伴って高温領域全体及び／または中温領域全体の温度範囲を拡張してもよい。また、処理物(蛍石単結晶)の大型化に伴い、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、第2温度または第3温度がそれぞれ含まれる温度範囲をより高い範囲に設定（高温側へシフト）したり、温度範囲を縮小することが好ましい。

【0039】例えば、600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲（またはそれらの近辺）と設定した第2温度が含まれる温度範囲を処理物(蛍石単結晶)の大型化に伴って、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、650～850℃、750～950℃、700～800℃、800～900℃、800～850℃、850～900℃、900～950℃等のように高い範囲や狭い範囲に変更することが好ましい。

【0040】或いは、処理物(蛍石単結晶)の大型化に伴い、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、冷却工程の細分化、第2温度または第3温度がそれぞれ含まれる温度範囲の拡張または縮小、各温度領域の高温側へのシフトを適宜組み合わせることが好ましい。かかる構成にすることにより、処理物(蛍石単結晶)が更に大型化しても、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径で光学特性が良好な蛍石単結晶を得られるばかりか、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができる。

【0041】本発明（請求項1～7）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である（請求項8）。また、本発明（請求項1～7）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な屈折率差 Δn が 2×10^{-5} 以下で大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である（請求項9）。

【0042】また、本発明（請求項1～7）にかかる蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向における複屈折の値が2nm/cm以下で大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である（請求項10）。また、本発明（請求項1～7）にかかる

蛍石単結晶の製造方法は、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィー用の光学系に使用可能な光軸方向に垂直な側面方向における複屈折の値が5nm/cm以下で大口径（φ230mm以上）の蛍石単結晶を得る場合に有効である（請求項11）。

【0043】このように、本発明により、φ230以上の大きな蛍石においてはこれまで不可能であった複屈折の小さい蛍石を得ることが可能となり、光（波長250nm以下、特に波長200nm以下）リソグラフィー用の蛍石（例えば投影レンズに使用する）として実用に耐えるものが供給できるようになった。また、屈折率の均質性に関しても、十分な均質度に達するものであった。

【0044】即ち、請求項12～14に記載された複屈折の値が小さくかつ大口径（φ230mm以上）の光（波長200nm以下）リソグラフィー用の蛍石単結晶は、これまででは得られなかったが、本発明（請求項1～11）により製造可能となった。なお、直径250mm、厚さ60mmの素材（蛍石）に関して、複屈折の測定を平面に垂直な方向（これを光軸方向と呼ぶ）と、それに垂直な方向（これを側面方向と呼ぶ）について行ったところ、側面方向においては360度の回転があるが、測定をしてみるとほぼ同じ値になることがわかった。

【0045】また、光軸方向と側面方向では、単位長さあたりの光路差として、側面方向の方が2倍以上大きいこともわかった。熱処理を行って光学特性が良好な蛍石を得るための本発明にかかる製造装置は、処理物（蛍石）を囲む容器を有し、その外側に加熱手段を有するものがよい。また、熱処理中は、処理物（蛍石）に温度むらがないことが望ましい。熱処理の雰囲気については、空気中では700℃以上で蛍石の酸化反応が進むため、不活性ガスの雰囲気、真空雰囲気、またはフッ素雰囲気で行う。

【0046】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0047】

【実施例1】熱処理を行って光学特性が良好な蛍石を得るための本実施例にかかる製造装置は、熱処理対象の蛍石単結晶を収納した後に密閉されて真空排気される気密化可能な第1容器（ステンレス容器）と、該第1容器内に配置され蛍石単結晶及びフッ素化剤を収納する第2容器（カーボン容器）と、前記第1容器に接続された真空排気系と、前記第1容器の外側に配置されたヒーターとを有する。

【0048】この装置を用いて、サイズφ240mm×50mmの蛍石を以下のスケジュール（全工程の所要日数：約24日、図1参照）に従って熱処理することにより、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶を製造した。

| 11 | | |
|------------|----------|--------|
| 〔温度履歴〕 | 〔温度変化速度〕 | 〔所要時間〕 |
| 20→1080℃ | 40℃/H | 27H |
| 1080→1080℃ | — | 48H |
| 1080→750℃ | 1.2℃/H | 275H |
| 750→500℃ | 2℃/H | 125H |
| 500→20℃ | 5℃/H | 96H |

即ち、本実施例の製造方法では、熱処理の最高温度を1080℃（1020～1150℃の範囲にある第1温度）として所定時間（48H）保持し、かつ前記第1温度より750℃（600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲にある第2温度）までの高温領域における冷却工程では、冷却速度を1.2℃/H（1.2℃/H以下）とした。

【0049】また、前記第2温度より500℃（400～500℃或いは500～600℃の範囲にある第3温度）までの中温領域における冷却工程では、冷却速度を2℃/H（3℃/H以下）とし、前記第3温度より室温までの低温領域における冷却工程では、冷却速度を5℃/H（5℃/H以下）とした。製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折（光軸方向）の最大値が1.7nm/cm、側面歪（側面方向の複屈折）が4nm/cmであり、また屈折率均質性は $\Delta n=1.8E-6$ 、球面補正後のRMS（2乗平均平方根）が $65E-4\lambda$ （ $\lambda=632.8nm$ ）であり、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィーに使用できる非常に良好な光学特性であった。

【0050】本実施例では、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を十分にゆっくりと行い、前記影響がそれよりも小さい中温領域、低温領域における冷却工程では、温度が低いほどより速めに冷却することで、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上効果と生産性（納期及びコスト）とのバランスをとっている。

【0051】そのため、本実施例によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（ $\phi 230mm$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるだけでなく、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができた。

【0052】

【実施例2】実施例1と同じ装置を用いて、サイズ $\phi 260mm \times 60mm$ の蛍石を以下のスケジュール（全工程の所要日数：約32日、図2参照）に従って熱処理することにより、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（ $\phi 230mm$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶を製造した。

| 〔温度履歴〕 | 〔温度変化速度〕 | 〔所要時間〕 |
|------------|----------|--------|
| 20→1080℃ | 40℃/H | 27H |
| 1080→1080℃ | — | 48H |
| 1080→750℃ | 0.7℃/H | 471H |
| 750→700℃ | 1℃/H | 50H |

700→500℃ 3℃/H 67H
500→20℃ 5℃/H 96H

即ち、本実施例の製造方法では、熱処理の最高温度を1080℃（1020～1150℃の範囲にある第1温度）として所定時間（48H）保持し、かつ前記第1温度より750℃（600～800℃の範囲或いは700～900℃の範囲にある第2温度）までの高温領域における冷却工程では、冷却速度を0.7℃/H（1.2℃/H以下）とした。

【0053】また、前記第2温度より500℃（400～500℃の範囲或いは500～600℃の範囲にある第3温度）までの中温領域における冷却工程では、750→700℃を1℃/H（3℃/H以下）の速度で、700→500℃を3℃/H（3℃/H以下）の速度でそれぞれ冷却した（2段階の冷却工程）。そして、前記第3温度より室温までの低温領域における冷却工程では、冷却速度を5℃/H（5℃/H以下）とした。

【0054】製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折（光軸方向）の最大値が1.9nm/cm、側面歪（側面方向の複屈折）が5nm/cmであり、また屈折率均質性は $\Delta n=1.4E-6$ 、球面補正後のRMS（2乗平均平方根）が $72E-4\lambda$ （ $\lambda=632.8nm$ ）であり、波長250nm以下（特に波長200nm以下）の光リソグラフィーに使用できる非常に良好な光学特性であった。

【0055】本実施例では、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程では、冷却を十分にゆっくりと行い、前記影響がそれよりも小さい中温領域、低温領域における冷却工程では、温度が低いほどより速めに冷却することで、処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上効果と生産性（納期及びコスト）とのバランスをとっている。

【0056】そのため、本実施例によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（ $\phi 230mm$ 以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるだけでなく、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができる。

【0057】なお、本実施例では、中温領域における冷却工程を2段階（750→700℃：1℃/Hの冷却速度、700→500℃：3℃/Hの冷却速度）としているが、このように処理物（蛍石単結晶）の大型化に伴い、高温領域及び／または中温領域における冷却工程を単段階（冷却速度が一種類）から複数段階（冷却速度が二種類以上）とすることが好ましい。

【0058】即ち、処理物（蛍石単結晶）が大型化するにつれて、生産性（納期及びコスト）を十分に満たす範囲内で、高温領域及び／または中温領域における冷却工程を細分化する（単段階における冷却速度よりも遅い速度の冷却工程を一または二以上付加する）ことが好ましい。かかる構成にすることにより、処理物（蛍石単結晶）

が更に大型化しても、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径で光学特性が良好な蛍石単結晶を得られるばかりか、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができる。

【0059】

【比較例】実施例1と同一の装置を用いて、サイズφ240mm×50mmの蛍石を以下のスケジュール（全工程の所要日数：約22日、図3参照）に従って熱処理することにより蛍石単結晶を製造した。

| 【温度履歴】 | 【温度変化速度】 | 【所要時間】 |
|------------|----------|--------|
| 20→1080℃ | 40℃/H | 27H |
| 1080→1080℃ | — | 48H |
| 1080→900℃ | 0.7℃/H | 257H |
| 900→20℃ | 5℃/H | 176H |

即ち、本比較例の製造方法では、熱処理の最高温度を1080℃として所定時間（48H）保持した後、900℃まで0.7℃/Hの速度で冷却した。そして、900℃から室温までは、生産性を良くするために冷却速度を5℃/Hとした。

【0060】製造した蛍石単結晶の複屈折と屈折率均質性を測定したところ、複屈折（光軸方向）の最大値が3.9nm/cm、側面歪（側面方向の複屈折）が11nm/cmであり、また屈折率均質性は $\Delta n=3.1E-6$ 、球面補正後のRMS（2乗平均平方根）が $227E-4\lambda$ （ $\lambda=632.8nm$ ）であり、波長250nm以下の光リソグラフィーに使用できる光学特性ではなかった。即ち、本比較例では、冷却速度による処理物（蛍石単結晶）の光学特性向上に与える影響が特に大きい高温領域における冷却工程（1080→900℃）では、冷却を十分にゆっくりと行ったが、それ以降の冷却（900→20℃）が速すぎたため、波長250nm *

*以下の光リソグラフィーに使用できる良好な光学特性を有する蛍石単結晶を得ることができなかった。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、屈折率の均質性がよく、複屈折が十分に小さくて、光リソグラフィーにおける光学系に使用可能な蛍石単結晶が得られ、特に波長250nm以下の光リソグラフィーに使用可能な大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られる。

【0062】或いは、本発明によれば、大口径（φ230mm以上）で光学特性が良好な蛍石単結晶が得られるばかりか、生産性（納期及びコスト）をも十分に満たすことができる。本発明により、φ230以上の大きな蛍石においてはこれまで不可能であった複屈折の小さい蛍石を得ることが可能となり、光（波長200nm以下）リソグラフィー用の蛍石として実用に耐えるものが供給できるようになった。また、屈折率の均質性に関しても、充分な均質度に達するものであった。

【0063】また、熱処理に要する時間は4～5週間であり、生産上特に問題となる時間ではなく、コストアップも最小限に抑えることができた。

【図面の簡単な説明】

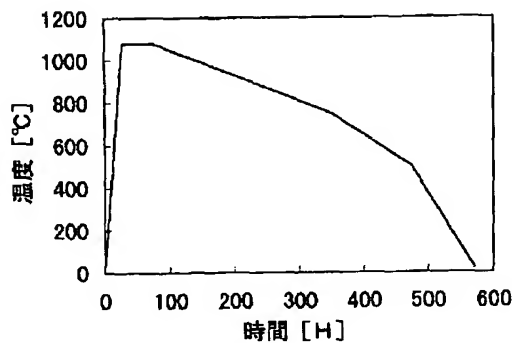
【図1】は、実施例1の熱処理スケジュールを示す履歴図である。

【図2】は、実施例2の熱処理スケジュールを示す履歴図である。

【図3】は、従来（比較例）の熱処理スケジュールを示す履歴図である。

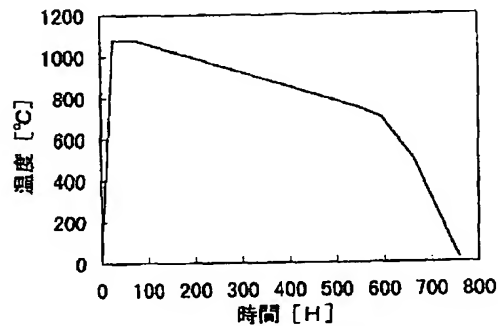
以上

【図1】



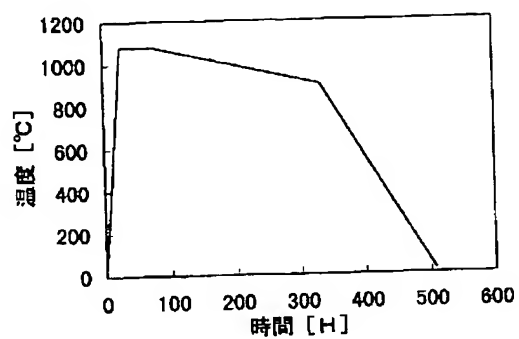
実施例1に記載した熱処理スケジュール

【図2】



実施例2に記載した熱処理スケジュール

【図 3】



比較例に記載した熱処理スケジュール

フロントページの続き

(72)発明者 水垣 勉
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内

(72)発明者 高野 修一
東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光
研工業株式会社内